

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-187657

(43)Date of publication of application : 25.07.1995

(51)Int.Cl.

C01B 33/44  
B01F 17/00  
B01F 17/42  
B01J 13/00  
C09K 3/00

(21)Application number : 05-337042

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &  
TECHNOL  
CO-OP CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.12.1993

(72)Inventor : IWASAKI TAKASHI  
TORII KAZUO  
SEKIMOTO TAKAHIRO  
FUJISAKI TOSHIKAZU  
NIKAIDO YUKO  
SAITO KANAKO  
ANDO SEINOSUKE  
HONMA KO

### (54) NEW ORGANIC CLAY COMPOSITE BODY

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a new org. clay composite body having a great affinity for org. solvents such as arom. hydrocarbons, ethers, halogenated hydrocarbons, ketones, alcohols or amides and usable as a thickener after dispersion in these solvents.

CONSTITUTION: Quat. ammonium ions each having polyoxyethylene groups and quat. ammonium ions each having polyoxypropylene groups are introduced between the layers of a swellable laminar silicate to obtain the objective org. clay composite body.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.12.1993

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2514780

[Date of registration] 30.04.1996

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-187657

(43)公開日 平成7年(1995)7月25日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 33/44				
B 0 1 F 17/00				
17/42				
B 0 1 J 13/00		D		
C 0 9 K 3/00	1 0 3	F		

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平5-337042  
(22)出願日 平成5年(1993)12月28日

(71)出願人 000001144  
工業技術院長  
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号  
(74)上記1名の復代理人 弁理士 津国 肇 (外2名)  
(71)出願人 000105419  
コープケミカル株式会社  
東京都千代田区一番町23番地3  
(74)上記1名の代理人 弁理士 津国 肇 (外1名)  
(72)発明者 岩▲崎▼ 孝志  
宮城県多賀城市東田中2丁目40番31-103号

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 新有機粘土複合体

(57)【要約】

【構成】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンと、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体。

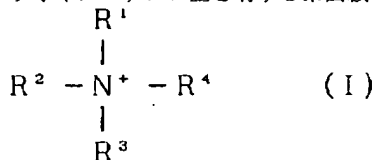
【効果】 本発明の有機粘土複合体は、芳香族炭化水素類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、アルコール類、アミド類等の有機溶媒に強い親和性を有し、これら溶媒に分散し、増粘剤として使用することができる。

1

## 【特許請求の範囲】

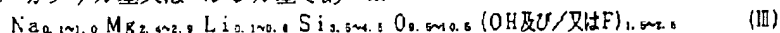
【請求項1】 膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンと、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体。

【請求項2】 ポリオキシエチレン基を有する第四級ア\*



〔式(I)において、R<sup>1</sup>は水素原子、炭素数1〜30のアルキル基又はベンジル基を表し、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H基又は炭素数1〜30のアルキル基を表し、R<sup>4</sup>は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H基を表し、nは1〜50である。式(II)において、R<sup>5</sup>は水素原子、炭素数1〜30のアルキル基又はベンジル基を表し、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>は(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>m</sub>H基、(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H基又は炭素数1〜30のアルキル基を表し、R<sup>8</sup>は(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>m</sub>H基又は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>H基を表し、mは1〜50である〕

【請求項3】 前記一般式(I)において、R<sup>1</sup>がメチル基又はベンジル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数10〜20のアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H基であり、nの総数が2〜50であり、前記一般式(II)において、R<sup>5</sup>がメチル基又はベンジル基であ



【請求項6】 膨潤性層状ケイ酸塩が膨潤性雲母である、請求項1の有機粘土複合体。

【請求項7】 膨潤性層状ケイ酸塩に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを、その含量で該層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量の0.5〜1.5倍当量(ミリ当量換算)反応させる請求項1の有機粘土複合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1〜6項のいずれか1項記載の有機粘土複合体からなる有機溶媒用増粘剤又はゲル化剤。

【請求項9】 請求項1〜6項のいずれか1項記載の有機粘土複合体を有機溶媒に分散させた有機粘土複合体組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機溶媒に親和性を有し、増粘剤又はゲル化剤として有用な新有機粘土複合体、その製造方法及び組成物に関する。

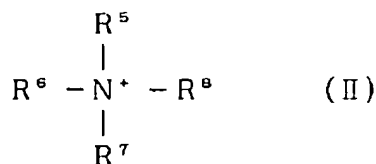
【0002】

【従来の技術】層状ケイ酸塩鉱物は、粘土を構成する代表的な鉱物であって、2:1型層状ケイ酸塩鉱物にあって★50

2

\*ンモニウムイオンが、一般式(I)で示されるイオンであり、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが、一般式(II)で示されるイオンである請求項1の有機粘土複合体。

【化1】



※り、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が炭素数1〜4のアルキル基であり、R<sup>8</sup>が(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>m</sub>H基又は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H基であり、mが5〜50である請求項2の有機粘土複合体。

【請求項4】 膨潤性層状ケイ酸塩がスメクタイト系粘土である、請求項1の有機粘土複合体。

【請求項5】 スメクタイト系粘土が、ケイ酸とマグネシウム塩の均質混合液にアルカリ溶液を反応させてケイ素・マグネシウム複合体を合成し、副生した電解質を除去した後、該複合体にリチウムイオンと必要に応じてナトリウムイオン及び/又はフッ素イオンを添加して、100℃ないし350℃で水熱反応させ、次いで乾燥して得られる一般式(III)の合成スメクタイトである、請求項4の有機粘土複合体。

【化2】

30★ては、2層のシリカ四面体層がマグネシウム八面体層又はアルミニウム八面体層を間に挟んだサンドイッチ型の3層構造を有し、これが数〜数十層積層した構造を有している。

【0003】膨潤性層状ケイ酸塩のケイ酸塩層は負の電荷を有しているが、その電荷は層間に存在するアルカリ金属カチオン及びアルカリ土類金属カチオンによって中和されているため、全体として電荷がバランスしている。膨潤性層状ケイ酸塩の1種であるスメクタイト系粘土や膨潤性雲母は、陽イオン交換能を有する微粒子で、層間が広がり易く、水中で分散してチクソトロピー性を有するゾルを形成し、濃度を高くするとゲルを形成する性質を有している。

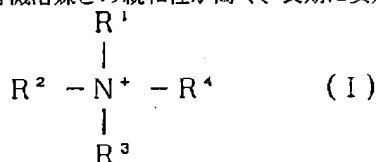
【0004】膨潤性層状ケイ酸塩は、種々のカチオン性の有機化合物と反応させることにより有機粘土複合体とすることができる。このような有機粘土複合体の例としては、スメクタイトの層間にジメチル・ジオクタデシル・アンモニウムイオンが陽イオン交換によって導入されたものが工業的に生産され、塗料の増粘剤として用いられている。しかし、このものが分散、増粘可能な有機溶媒は、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素の一部に

限られる。また、高極性有機溶媒用増粘剤として、スメクタイトの層間にジメチル・ベンジル・オクタデシル・アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体も知られているが、十分な増粘効果を有せず、分散性も悪い。また、エステル類、ケトン類、アルコール類等に分散させて使用する例も開示されているが、これらの溶媒ではいずれも分散性が悪く十分な増粘効果を有していない。

【0005】一方、繊細なシリカの表面を有機物で修飾することにより親有機性とした有機溶媒用増粘剤も知られているが、多量に使用しないと増粘効果が得られず、また有機溶媒との親和性が低いため、長時間保存すると一部が沈降して再分散が困難となる欠点を有している。またポリシロキサン類に対して有効な増粘剤はこれまでに報告されていない。

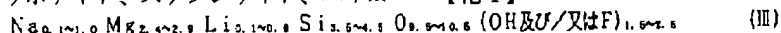
【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記従来の増粘剤は、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、アミド類等の有機溶媒に対しては十分な増粘効果がなく、また長期の保存にも耐えないという欠点を有するため、上記有機溶媒との親和性が高く、長期に安定\*



【0010】〔式(I)において、 $R^1$  は水素原子、炭素数1〜30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^2$  及び $R^3$  は $(CH_2CH_2O)_nH$ 基又は炭素数1〜30のアルキル基を表し、 $R^4$  は $(CH_2CH_2O)_nH$ 基を表し、 $n$ は1〜50である。式(II)において、 $R^5$  は水素原子、炭素数1〜30のアルキル基又はベンジル基を表し、 $R^6$  及び $R^7$  は $(CH_2CH(CH_3)O)_mH$ 基、 $(CH_2CH_2CH_2O)_mH$ 基又は炭素数1〜30のアルキル基を表し、 $R^8$  は $(CH_2CH(CH_3)O)_mH$ 基又は $(CH_2CH_2CH_2)_mH$ 基を表し、 $m$ は1〜50である〕上記式(I)及び(II)の第四級アンモニウムイオンは、それぞれ2種以上を導入してもよい。

【0011】本発明の有機粘土複合体の原料として使用する膨潤性層状ケイ酸塩は、陽イオン交換能を有し、さらに層間に水を取り込んで膨潤する特異な性質を示す層状ケイ酸塩で、スメクタイト型粘土や膨潤性雲母等を挙げることができる。例えば、スメクタイト系粘土としては、ヘクトライト、サボナイト、スチブンサイト、バイ※



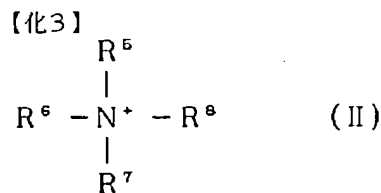
【0014】該合成スメクタイトは次の方法で製造される。すなわち、ケイ酸とマグネシウム塩の均質混合液にアルカリ溶液を反応させてケイ素・マグネシウム複合体を合成し、副生した電解質を除去した後、該複合体にリチウムイオンと必要に応じてナトリウムイオン及び/又★50

\*な増粘剤として使用可能な有機粘土複合体の開発が求められている。

【0007】本発明者らは、優れた増粘効果を有する新規な有機粘土複合体について長年鋭意研究を重ねた結果、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンの両方を導入することにより、アルコール類、ケトン類、アミド類等の有機溶媒との親和性が優れ、これらに分散して高い増粘効果を示すことを見出した。

【0008】すなわち、本発明は、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンと、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体に関する。さらに好ましくは、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンは一般式(I)で示され、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンは一般式(II)で示される。

【0009】



※デライト、モンモリロナイト、ノントロナイト、ベントナイト等の天然又は化学的に合成したもの、又はこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。また膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四ケイ素フッ素雲母、Li型四ケイ素雲母等の天然又は化学的に合成した膨潤性雲母で、層間にLiイオンやNaイオンを有する膨潤性雲母、又はこれらの置換体、誘導体あるいはこれらの混合物が挙げられ、天然又は合成のパーミキュライト、フッ素パーミキュライト等も用いることができる。

【0012】本発明で使用する合成スメクタイト系粘土は、次の製法により製造されるヘクトライト型粘土鉱物に類似した構造を有する一般式(III)の合成スメクタイトが好ましいが、下記の製法に限定されるものではない。

【0013】

【化4】

★はフッ素イオンを添加して、100℃ないし350℃で水熱反応させ、次いで乾燥して得られる。

【0015】より詳細に説明すると、まず、ケイ酸溶液とマグネシウム塩溶液の均質混合溶液を製造する。ケイ酸とマグネシウム塩の混合割合は、一般式(III)の化学

量論的割合であることが好ましい。ケイ酸溶液は、ケイ酸ナトリウム溶液に鉍酸を加えて酸性にすることにより得られる。ケイ酸ナトリウムは一般に市販されている1号ないし4号水ガラスならびにメタケイ酸ナトリウムのいずれかを使用してかまわない。鉍酸としては硝酸、塩酸、硫酸等が使用できる。ケイ酸塩溶液に鉍酸を加える場合、鉍酸の量が少ないとゲル化するため、液のpHが5以下、好ましくは1〜3になるように鉍酸を添加する必要がある。

【0016】得られた均質混合溶液とアルカリ溶液を混合して均質沈殿を得る。アルカリ溶液としては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム及びこれらの混合物の溶液が好ましい。アルカリ溶液の添加量は、混合後のpHが10以上になるようにする。次いで生成した沈殿を濾過、水洗を繰り返して副生した電解質を十分に除去する。

【0017】副生電解質をできるだけ完全に除去する方法としては、特開平5-279012号公報に記載されたクロスフロー方式による限外濾過処理方法（レイノズル数50〜5,000、濾過膜の平均細孔径0.1〜5  $\mu\text{m}$ ）が好ましいが、同様な分離・除去が可能であれば、この方法に限定されない。

【0018】生成した均質沈殿物に、リチウムイオンと、上記アルカリ溶液として水酸化ナトリウム以外のものをを用いた場合は、ナトリウムイオンを、さらに必要に応じてフッ素イオンを添加し、オートクレーブ等の加圧反応器に仕込んで100〜350℃で反応させる。反応時間は、一般に反応温度が高いほど反応速度は大となり、反応時間が長いほど結晶化は良好になるので、常圧100℃の条件では少なくとも6時間以上、望ましくは24時間以上反応させる。41kg/cm<sup>2</sup>、250℃の条件下では、1〜3時間の反応時間で十分である。

【0019】添加するリチウムイオン、ナトリウムイオン及びフッ素イオンとしては、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、ふっ化水素酸、フッ化ナトリウム等から選ぶことができる。フッ素イオンは特に添加しなくても、反応は容易に達成される。反応終了後、反応生成物を乾燥し、必要に応じて粉碎することにより、一般式(III)の合成スメクタイトが得られる。

【0020】本発明で使用する膨潤性雲母は、例えば特開平2-149415号公報に記載された方法により、ケイフッ化ナトリウムもしくはケイフッ化リチウムとタルクの混合物、又はケイフッ化ナトリウムもしくはケイフッ化リチウムとフッ化ナトリウムもしくはフッ化リチウムとタルクの混合物を、700〜1,000℃で加熱処理することにより得られる。

【0021】本発明の有機粘土複合体を製造するのに使用される膨潤性層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量は、膨潤性層状ケイ酸塩100g 当り10ミリ当量以上、好ましくは60ミリ当量以上であり、一般式(III)の合成ス

メクタイトの場合は85〜130ミリ当量であり、交換容量が大きいほどよい。膨潤性層状ケイ酸塩は、50%以下の非粘土不純物を含有していてもよいが、非粘土不純物の量は10%以下が望ましい。

【0022】一般式(I)及び(II)で示される第四級アンモニウムイオンにおけるC<sub>1</sub>〜C<sub>30</sub>のアルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、オクタデシルが挙げられる。

【0023】一般式(I)におけるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>のうち少なくとも1つのアルキル基はC<sub>10</sub>〜C<sub>20</sub>のアルキル基が好ましい。ポリオキシエチレン単位の付加モル数nは好ましくは1〜30であり、特に好ましくは1〜20である。かつ複数のポリオキシエチレン基が置換している場合、それらのポリオキシエチレン単位の合計は、2〜50が好ましい。

【0024】一般式(II)における、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>のアルキル基はC<sub>1</sub>〜C<sub>4</sub>のアルキル基が好ましい。ポリオキシプロピレン単位の付加モル数mは好ましくは1〜50であり、より好ましくは5〜50であり、さらに好ましくは20〜50である。その付加モル数が50より多くなると有機溶媒に対する分散性は良くなるが、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に第四級アンモニウムイオンの鎖の一部がはみ出して、結果として製品の固体性状を悪化させる。

【0025】一般式(I)において、R<sup>1</sup>がメチル基又はベンジル基であり、R<sup>2</sup>が炭素数10〜20のアルキル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>Hであり、nの総数が2〜50であるものが好ましく；一般式(II)において、R<sup>5</sup>がメチル基又はベンジル基であり、R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>が炭素数1〜4のアルキル基であり、R<sup>8</sup>が(CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O)<sub>n</sub>H基又は(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>H基であり、mが5〜50であるものが好ましい。

【0026】一般式(I)及び(II)で示される第四級アンモニウムイオンを導入するには、該イオンを含む第四級アンモニウム塩が用いられるが、そのような塩としては、例えばC<sub>1</sub><sup>+</sup>、Br<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>+</sup>、OH<sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>+</sup>等の陰イオンとの塩を挙げることができる。

【0027】一般式(I)で示される第四級アンモニウムイオンを含む塩の具体例としては、

ポリオキシエチレン・トリアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシエチレン・トリアルキルアンモニウムブロミド

ポリオキシエチレン・ジアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシエチレン・ジアルキルアンモニウムアセテート

ジ(ポリオキシエチレン)・ジアルキルアンモニウムクロリド

ジ(ポリオキシエチレン)・ジアルキルアンモニウムブロミド

ジ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムクロリド

ジ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムアセテート

トリ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムクロリド

トリ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムブロミド

トリ(ポリオキシエチレン)・アルキルアンモニウムアセテート

等を挙げることができる。

【0028】一般式(II)で示される第四級アンモニウムイオンを含む塩の具体的例としては、

ポリオキシプロピレン・トリアルキルアンモニウムクロリド

ポリオキシプロピレン・トリアルキルアンモニウムブロミド

ジ(ポリオキシプロピレン)・ジアルキルアンモニウムクロリド

ジ(ポリオキシプロピレン)・ジアルキルアンモニウムブロミド

トリ(ポリオキシプロピレン)・アルキルアンモニウムクロリド

トリ(ポリオキシプロピレン)・アルキルアンモニウムブロミド

等を挙げることができる。

【0029】本発明の有機粘土複合体は、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンと、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを膨潤性層状ケイ酸塩の層間にイオン交換によって導入することで製造され、更に上記以外の種々の第四級アルキルアンモニウムイオンや、種々の無機陽イオンを混合して導入しても、本発明の目的をそこなうことはないが、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンの合計導入量の割合はイオン交換容量の50%以上が好ましく、特に好ましくは95%以上である。

【0030】ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンの混合割合は、自由に設定することができるが、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンの導入量は、好ましくは5~95%であり、最も好ましいのは35~90%である。

【0031】本発明の有機粘土複合体は、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを、

膨潤性層状ケイ酸塩の層間イオンと陽イオン交換させることにより得られる。具体的には、以下の方法で製造することができるが、本発明は以下の製法に限定されるものではない。第1工程として、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウム塩溶液と、ポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウム塩溶液を混合して、5~50重量%の混合水溶液とする。あるいは別々の溶液として用いてもよい。第2工程では、膨潤性層状ケイ酸塩を水中に分散させ、その固体分散濃度は通常1~15wt%が望ましいが、膨潤性層状ケイ酸塩が充分分散可能な濃度の範囲なら自由に設定することが可能である。この場合、あらかじめ凍結乾燥処理した膨潤性層状ケイ酸塩を用いることは、有機粘土複合体を容易に製造するために有効である。第3工程ではこの膨潤性層状ケイ酸塩懸濁液に前述の第四級アンモニウム塩溶液を添加するか、または逆に、前述の第四級アンモニウム塩溶液に膨潤性層状ケイ酸塩懸濁液を添加することによっても有機粘土複合体を製造することが可能である。また第四級アンモニウム塩溶液と膨潤性層状ケイ酸塩懸濁液との反応に際し、アルコール等の有機溶媒を加えて、有機溶媒含有液中で反応させてもよい。

【0032】第四級アンモニウム塩の合計添加量は、第四級アンモニウムイオンとして、膨潤性層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量と当量用いることが望ましいが、これより少ない量でも製造は可能である。また陽イオン交換容量に対して過剰量添加しても差し支えない。その量は層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量の0.5~1.5倍量(ミリ当量換算)、とくに0.8~1.4倍量であることが望ましい。

【0033】反応は室温で充分進行するが、加温してもよい。加温の最高温度は用いる第四級アンモニウム塩の耐熱性に支配され、その分解点以下であれば任意に設定が可能である。次いで固液を分離し、生成した有機粘土複合体を水洗浄して、副生電解質を充分に除去する。これを乾燥、必要に応じて粉碎して最終製品とする。

【0034】このようにして得られた有機粘土複合体の一般的な特性は、次の項目から目的に応じて選び、あるいはこれらを組み合わせて実施することにより評価することができる。

- (1) 化学分析
- (2) X線回折(粉末法あるいは定方位法)
- (3) NMR
- (4) 赤外線吸収スペクトル
- (5) 熱天秤・示差熱分析
- (6) 有機溶媒系のレオロジー測定
- (7) 色調
- (8) 有機溶媒中の膨潤力

【0035】例えば本発明の有機粘土複合体の生成は、X線回折で001底面反射の位置を測定することにより容易に確認することができる。原料として合成スメクタ

イト型粘土を用いた場合は、脱水状態で10 Å、通常の温度、湿度下では12~15 Åの底面間隔を有するが、本発明の有機粘土複合体は、第四級アンモニウムイオンにおけるアルキル基の炭素数と、ポリオキシエチレン基とポリオキシプロピレン基の付加モル数に依存するが、15 Å以上の底面間隔を示すことから、有機粘土複合体が生成していることが分かる。また、増粘剤としての機能は、アルコール等の有機溶媒に分散させ、視覚的に粘性を観察することにより容易に確認することができるが、生成した分散液のレオロジー特性を粘度計で測定することにより知ることができる。

【0036】本発明の有機粘土複合体を増粘剤やゲル化剤として使用するには、該有機粘土複合体を有機溶媒に添加して攪拌等により分散させる。分散しうる量であれば添加量は多いほど増粘効果は高い。有機粘土複合体の添加量は、有機溶媒の種類や用途によって異なるが、一般的には0.1~20重量%の範囲で分散させることにより、各種の用途に使用することができる。

【0037】本発明の有機粘土複合体は、各種有機溶媒に分散させて有機粘土複合体組成物とすることができる。有機溶媒としては、高極性、低極性あるいは無極性の各種有機溶媒、具体的には、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；セロソルブ等のアルコール誘導体；クロロホルム、パークロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシド；N-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に分散する。また、上記溶剤の2つ以上を混合したもの、あるいは水など他の無機溶剤と上記溶剤を混合した各種溶媒に用いることもできる。粘性を高めるために、必要により水を添加しても差し支えない。

【0038】

【作用】本発明の有機粘土複合体は、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に上記2種類以上の第四級アンモニウムイオンが導入された新規の有機粘土複合体であり、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンのみが導入された有機粘土複合体やポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンのみが導入された有機粘土複合体やこれらを物理的に混合した有機粘土複合体に比べて、有機溶媒に対する粘性が著しく向上する特徴を有している。本発明の有機粘土複合体が、有機溶媒に親和性を有し、さらに分散、増粘効果を示すのは、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが層間に存在する場合、有機粘土複合体の層空間の親水性/疎水性バランスは組み合わせた第四級アンモニウムイオンのアルキル基の炭素数、ポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基の付加モル数によりコントロ

ールされる。有機溶媒分子は層空間の親水性/疎水性バランスの一致により層間に溶解し、順次ポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基の酸素や水酸基に溶媒和して層間を押し広げ、さらに積層したケイ酸塩層を分離させると考えられる。分離したケイ酸塩層は、層面に残る陰電荷や端面の陽電荷により相互に不規則な結合をして、ゲル構造を形成すると考えられる。特に、一般式(III)で示される合成スメクタイトの層間にポリオキシエチレン基およびポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体を芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等に分散させた場合、沈降物がなく、透明で粘性の高いゾルやゲルが得られるのは、これらの組み合わせが、均質なゲル構造形成に極めて有利に作用するためと判断される。

【0039】

【発明の効果】本発明の有機粘土複合体は、従来の有機粘土複合体が芳香族炭化水素やハロゲン化炭化水素等に使用が限定されていたのとは異なり、芳香族炭化水素類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、ケトン類、アルコール類、及びその誘導体、アミド類等の有機溶媒あるいはそれらを含む溶媒に分散し、増粘剤として使用することができる。

【0040】本発明の有機粘土複合体は、有機溶媒に親和性を有し、容易に分散し、少量の添加で優れた増粘、ゲル化効果を示すため、粘性調整が必要な化粧品、医薬品、衛生剤、接着剤、塗料、塗料原料、各種プラスチック製品、繊維工業等各種の製品や工業プロセスにおいて、粘性調整剤、分散剤、乳化剤、粘結剤等の組成物として用いることができ、極めて有用である。さらにこの有機粘土複合体はポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオン及びポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを含むため、プラスチックや繊維の帯電防止剤、殺菌剤、染色助剤、均染剤、カップリング剤としても用いることができる。また、その層空間を利用して、有機物質貯蔵剤、徐放剤、触媒、分離剤、吸着剤、樹脂安定剤、重合開始剤、担体、フィラー等として利用することもできる。

【0041】特に、前記一般式(III)の合成スメクタイトを用いて合成した本発明の有機粘土複合体は、有機溶媒との組み合わせにおいて、透明性が高く、均等なゾルやゲルを形成することから、分散系の均一性や安定性が要求される化粧品、医薬品等の用途に特に有用である。また、原料に膨潤性雲母を使用して製造した有機粘土複合体は、スメクタイト系粘土と異なる構造を有しているため、これら特性を生かして特に化粧品、樹脂用フィラー、触媒、塗料、グリース等の各種用途への利用が期待できる。

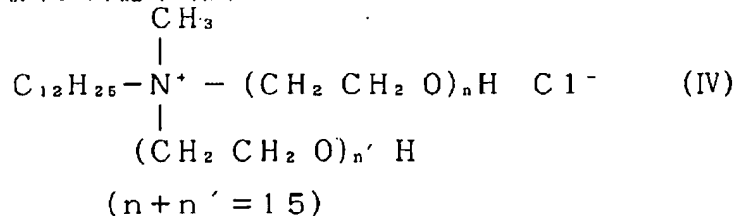
【0042】



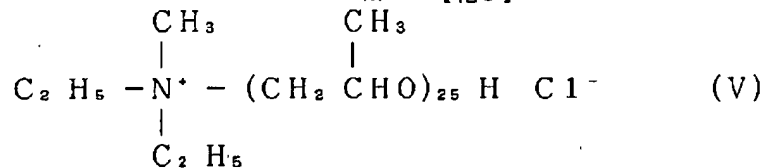
## 【実施例】

## 合成例1 合成スメクタイトの合成

10Lのビーカーに水4Lを入れ、3号水ガラス(SiO<sub>2</sub> 28%、Na<sub>2</sub>O 9%、モル比3.22) 860gを溶解し、95%硫酸162gを攪拌しながら一度に加えてケイ酸塩溶液を得る。次に水1LにMgCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O一級試薬(純度98%) 560gを溶解し、これを前記ケイ酸溶液に加えて均質混合溶液を調製した。これを2N-NaOH溶液3.6L中に攪拌しながら5分間で滴下した。得られた反応沈殿物を、直ちに日本ガイシ(株)製のクロスフロー方式による濾過システム〔クロスフロー濾過器(セラミック膜フィルター:孔径2μm、チューブラータイプ、濾過面積400cm<sup>2</sup>)〕で濾過及び十分に水洗した後、水200mlとLi(OH)・H<sub>2</sub>O 14.5gとよりなる溶液を加えてスラリー状とした。これをオートクレーブに移し、41kg/cm<sup>2</sup>、250℃で3時間、水熱反応させた。冷却後反応物を取り出し、80℃で乾燥し、粉砕して下記式の合成スメクタイト\*



【0046】の第四級アンモニウム塩と、80~20% ※【0047】  
相当量の次式(V)



【0048】の第四級アンモニウム塩のそれぞれを溶解した水溶液300mlを、前記合成スメクタイト懸濁液に添加し、攪拌しながら室温で2時間反応させた。生成物を固液分離、洗浄して副生塩類を除去した後、乾燥して第1表の合成スメクタイト系有機粘土複合体A~Eをそれぞれ得た。該生成物のX線回折測定によれば、その001底面反射の位置から計算された底面間隔は25~39Åであり、本発明のスメクタイト系有機粘土複合体の生成が確認された。

【0049】

【表1】

★

第1表

	式(IV)の 第四級アン モニウム塩 (当量%)	式(V)の 第四級アン モニウム塩 (当量%)
有機粘土複合体A	80	20
〃 B	65	35
〃 C	50	50
〃 D	35	65
〃 E	20	80

【0050】実施例2 有機粘土複合体Fの製造

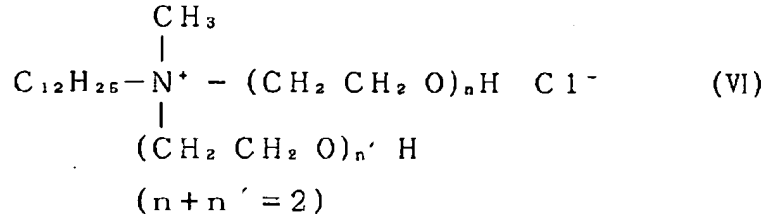
合成例2で得られた合成膨潤性雲母100gを水道水5000mlに分散させ、これに交換容量の50%相当量の式(IV)の第四級アンモニウム塩と、交換容量の50%相当量の式(V)の第四級アンモニウム塩を溶解した水溶液3000mlを添加し、攪拌しながら室温で2時間反応させた。生成物を固液分離、洗浄後、乾燥して合成雲

13

母系有機粘土複合体を合成した。

## 【0051】実施例3

合成例1で合成した合成スメクタイト100gを水道水5000mlに分散させて懸濁液とした。合成スメクタイトの陽イオン交換容量(110ミリ当量/100g)の\*



【0053】の第四級アンモニウム塩の混合溶液3000mlを加え、攪拌しながら室温で2時間反応させた。生成物を固液分離し、洗浄して副生塩類を除去した後、乾燥して有機粘土複合体Gを得た。

## 【0054】比較例 比較の有機粘土複合体の製造

## (1) 比較有機粘土複合体Oの製造

実施例1と同様にして、合成例1の合成スメクタイトに式(IV)の第四級アンモニウム塩のみを交換容量110ミリ当量相当量を用いて、比較有機粘土複合体Oを製造した。

## (2) 比較有機粘土複合体Pの製造

実施例1と同様にして、合成例1の合成スメクタイトに式(V)の第四級アンモニウム塩のみを交換容量110ミリ当量相当量を用いて、比較有機粘土複合体Pを製造した。

## (3) 比較有機粘土複合体Qの製造

実施例1と同様にして、合成例1の合成スメクタイトにジメチル・ジオクタデシルアンモニウム塩(商品名アーカード2HT、ライオンアクゾ株)を、交換容量110ミリ当量相当量を用いて、比較有機粘土複合体Qを製造した。

## (4) 比較物理的混合有機粘土複合体の製造

上記比較例(1)及び(2)で製造した比較有機粘土複合体O 10gと比較有機粘土複合体P 10gをミキサーで混合して、比較物理的混合有機粘土複合体を製造した。

## (5) 比較有機粘土複合体Rの製造

実施例2と同様にして、式(IV)の第四級アンモニウム塩を交換容量70ミリ当量相当量を用いて、比較有機粘土複合体Rを製造した。

## (6) 比較有機粘土複合体Sの製造

実施例1と同様にして、式(V)の第四級アンモニウム塩を交換容量70ミリ当量相当量を用いて、比較有機粘土複合体Sを製造した。

## 【0055】試験例1 分散性・透明性試験

〔分散性試験〕本発明の有機粘土複合体C、F及び比較有機粘土複合体Qを2wt%濃度になるように、各種溶媒に添加し、この分散液30gを50ml容のスクリー管ビンに投入し、激しく振盪して均一にした後、25※50

14

\*50%相当量の式(IV)の第四級アンモニウム塩と、40%相当量の式(V)の第四級アンモニウム塩と、10%相当量の次式(VI)

## 【0052】

## 【化7】

※℃で1週間静置して、分散性を肉眼で測定した。結果を第2表及び第3表に示す。なお分散状態は次の基準で表わした。

完全に分散している : ○

分散しているが沈降物が一部生成している : △

膨潤せず分散していない : ×

【0056】〔透明性試験〕本発明の有機粘土複合体C、F及び比較有機粘土複合体Qを4wt%濃度になるように、各種溶媒に添加し、この分散液30gを50ml容のスクリー管ビンに投入し、激しく振盪して均一にした後、25℃で1晩放置した分散液の光透過率を、日立製分光光度計を用いて500nmの吸光度を純水を対照として測定し、透過率70%以上のものを透明とした。試験結果を第2表、第3表及び第4表に示す。

## 【0057】

## 【表2】

第2表 有機粘土複合体C

溶 媒	分散性	透明性
ベンゼン	○	透明
トルエン	○	透明
テトラヒドロフラン	○	
アセトン	○	
メチルエチルケトン	○	
メチルイソブチルケトン	○	
メタノール	○	透明
エタノール	○	
イソプロパノール	○	
四塩化炭素	○	
クロロホルム	○	
ジクロロメタン	○	
パークロロエチレン	○	透明
クロロベンゼン	○	透明
ジメチルスルホキシド	○	透明
メチルセロソルブ	○	透明
N-メチル-2-ピロリドン	○	透明

## 【0058】

## 【表3】

15  
第3表 有機粘土複合体F

溶 媒	分散性	透明性
パークロロエチレン	○	透明
ジクロロメタン	○	

【0059】

【表4】

第4表 比較有機粘土複合体Q

溶媒	分散性	透明性
アセトン	×	
メチルエチルケトン	×	
メチルイソブチルケトン	×	
メタノール	×	
エタノール	×	
四塩化炭素	△	
ジメチルスルホキシド	×	
メチルセロソルブ	×	
N-メチル-2-ピロリドン	×	

16

\*【0060】第2表ないし第4表の結果より、本発明の有機粘土複合体C、Fは、種々の有機溶媒に分散し、特に、有機粘土複合体Cはベンゼン、トルエン、メタノール、パークロロエチレン、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、N-メチル-2-ピロリドンに対し透明液となり、また有機粘土複合体Fはパークロロエチレンに対して透明液となるのに対し、比較有機粘土複合体Qは分散せず沈殿した。

【0061】試験例2 粘性試験

- 10〔粘性試験〕有機粘土複合体を各種有機溶媒に各種濃度で分散させ、回転粘度計（東京計器（株）製B型粘度計）を用い、6回転/分（剪断速度5.58/s）及び60回転/分（剪断速度55.8/s）における見掛け粘度を測定した。本発明の有機粘土複合体A～G、比較有機粘土複合体O、P及び比較物理的混合有機粘土複合体を各種有機溶媒に分散させたときの試験結果を第5表～第9表に示す。

【0062】

【表5】

20

\*  
第5表 エタノール

有機粘土複合体	回転数/分	分散濃度(%)			
		0.1	2	5	10
有機粘土複合体A	6	2.5	8.5	2,370	28,900
	60	0.8	3.4	319	1,250
有機粘土複合体B	6	3.0	70	2,100	29,200
	60	1.1	18	283	1,330
有機粘土複合体C	6	2.7	14.0	2,260	24,780
	60	0.9	7.8	368	1,350
有機粘土複合体D	6	2.9	7.9	35	21,760
	60	1.0	5.4	17	1,130
有機粘土複合体E	6	2.3	6.8	22	15,440
	60	1.2	2.5	8.4	1,160
比較有機粘土複合体O	6	2.2	12.0	990	5,760
	60	0.7	6.8	133	630
比較有機粘土複合体P	6	1.9	11.0	945	3,860
	60	0.9	6.5	179	532
比較物理的混合有機粘土複合体	6	0.7	1.8	3.3	64.8
	60	0.6	1.5	2.8	28.7

【0063】

※ ※【表6】

第6表 メタノール

有機粘土複合体	回転数/分	分散濃度(%)			
		0.1	2	5	10
有機粘土複合体 A	6	2.2	10.3	3,330	36,000
	60	0.7	4.4	436	1,550
有機粘土複合体 B	6	2.3	4.2	985	25,800
	60	0.7	1.9	364	1,630
有機粘土複合体 C	6	2.1	3.6	35.7	20,780
	60	0.7	1.8	19.2	1,650
有機粘土複合体 D	6	2.5	6.3	22.8	8,660
	60	0.9	2.0	16.4	1,090
有機粘土複合体 E	6	1.8	3.6	17.3	3,590
	60	1.2	1.7	6.4	687
比較有機粘土複合体 O	6	1.2	13	2,400	8,760
	60	0.8	7	510	830
比較有機粘土複合体 P	6	0.6	3.5	6.4	65.4
	60	0.5	1.2	5.4	28.4

【0064】

\* \* 【表7】  
第7表 ジメチルホルムアミド

有機粘土複合体	回転数/分	分散濃度(%)			
		0.1	2	5	10
有機粘土複合体 A	6	73	98.8	16,425	36,125
	60	2.5	52.3	2,010	6,875
有機粘土複合体 B	6	9.9	45.8	8,745	57,625
	60	3.3	18.7	1,274	13,100
有機粘土複合体 C	6	8.6	35.7	3,264	54,125
	60	2.7	15.8	584	10,175
有機粘土複合体 D	6	8.5	30.7	2,985	44,500
	60	2.2	12.7	467	7,475
有機粘土複合体 E	6	7.5	20.8	2,008	38,750
	60	2.0	11.4	358	3,950
比較有機粘土複合体 O	6	1.5	15	2,200	7,720
	60	0.9	11.0	460	780
比較有機粘土複合体 P	6	1.0	4.5	6.7	158
	60	0.9	4.0	5.8	72

【0065】

※ ※ 【表8】

第8表 N-メチル-2-ピロリドン

有機粘土複合体	回転数/分	分散濃度 (%)			
		0.1	2	5	10
有機粘土複合体 A	6	2.1	68.7	5,482	89,750
	60	3.3	32.7	687	12,375
有機粘土複合体 B	6	10.5	25.2	6,105	64,250
	60	3.6	16.3	894	5,906
有機粘土複合体 C	6	13.8	39.8	3,250	42,000
	60	3.4	10.2	678	5,906
有機粘土複合体 D	6	9.5	40.0	2,308	32,638
	60	3.3	12.7	467	3,875
有機粘土複合体 E	6	9.8	39.0	1,158	20,813
	60	3.0	9.2	334	2,650
有機粘土複合体 G	6	8.7	28.0	4,300	—
	60	3.5	14.5	1,016	—
比較有機粘土複合体 O	6	1.5	15	2,200	8,720
	60	0.9	11.0	460	780
比較有機粘土複合体 P	6	1.0	3.8	61	6,675
	60	0.6	2.4	44	687

【0066】

\* \* 【表9】  
第9表 パークロロエチレン

有機粘土複合体	回転数/分	分散濃度 (%)	
		2	5
有機粘土複合体 F	6	35	714
	60	12	396
比較有機粘土複合体 R	6	3.3	15
	60	2.0	4
比較有機粘土複合体 S	6	2.6	13
	60	1.7	3

【0067】第5表～第8表の結果から、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンのみが導入された比較有機粘土複合体Oやポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンのみが導入された比較有機粘土複合体P、あるいはこれらの混合物である比較物理的混合有機粘土複合体と比較して、本発明の有機粘土複合体A～Eは、エタノール、メタノール、ジメチル※

※ルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドンに対しても高い粘性が得られることがわかる。有機粘土複合体Gは、N-メチル-2-ピロリドンに対し高い粘性が得られることがわかる。さらに、第9表の結果から、本発明の有機粘土複合体Fについても、比較有機粘土複合体R、Sに比べてパークロロエチレンに対して高い粘性が得られることがわかる。

## 【手続補正書】

【提出日】平成6年6月1日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項3】 前記一般式(I)において、 $R^1$  がメチル基又はベンジル基であり、 $R^2$  が炭素数10～20のアルキル基であり、 $R^3$  及び $R^4$  が  $(CH_2CH_2O)_n$  H基であり、nの総数が2～50であり、前記一般式(II)において、 $R^5$  がメチル基又はベンジル基であり、 $R^6$  及び $R^7$  が炭素数1～4のアルキル基であり、 $R^8$  が  $(CH_2CH(CH_3)O)_m$  H基又は  $(CH_2CH_2CH_2O)_m$  H基であり、mが5～50である請求項2の有機粘土複合体。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】 膨潤性層状ケイ酸塩に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンを、その含量で該層状ケイ酸塩の陽イオン交換容量の0.5～1.5倍量(ミリ当量換算)反応させる請求項1の有機粘土複合体の製造方法。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、優れた増粘効果を有する新規な有機粘土複合体について長年鋭意研究を重ねた結果、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に、ポリオキシエチレン基を有する第四級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第四級アンモニウムイオンの両方を導入することにより、アルコール類、ケトン類、アミド類等の有機溶媒との親和性が優れ、これらに分散して高い増粘効果を示すことを見出した。

## 【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】本発明の有機粘土複合体の原料として使用する膨潤性層状ケイ酸塩は、陽イオン交換能を有し、さらに層間に水を取り込んで膨潤する特異な性質を示す層状ケイ酸塩で、スメクタイト型粘土や膨潤性雲母等を挙げ

げることができる。例えば、スメクタイト系粘土としては、ヘクトライト、サボナイト、スチブンサイト、バイデライト、モンモリロナイト、ノントロナイト、ベントナイト等の天然又は化学的に合成したもの、又はこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。また膨潤性雲母としては、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四ケイ素フッ素雲母、Li型四ケイ素フッ素雲母等の天然又は化学的に合成した膨潤性雲母で、層間にLiイオンやNaイオンを有する膨潤性雲母、又はこれらの置換体、誘導体あるいはこれらの混合物が挙げられ、天然又は合成のバーミキュライト、フッ素バーミキュライト等も用いることができる。

## 【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】一般式(I)及び(II)で示される第四級アンモニウムイオンにおける炭素数1～30のアルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル、オクタデシルが挙げられる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正内容】

【0023】一般式(I)における $R^1$ 、 $R^2$ 及び $R^3$ のうち少なくとも1つのアルキル基は、炭素数10～20であることが好ましい。さらに好ましくは、 $R^1$ がメチル基又はベンジル基であり、 $R^2$ が炭素数10～20のアルキル基であり、 $R^3$ 及び $R^4$ が  $(CH_2CH_2O)_n$  である。ポリオキシエチレン単位の付加モル数nは好ましくは1～30であり、特に好ましくは1～20である。かつ複数のポリオキシエチレン基が置換している場合、それらのポリオキシエチレン基単位の合計は、2～50が好ましい。

## 【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】一般式(II)における、 $R^5$ 、 $R^6$ 及び $R^7$ のアルキル基は炭素数1～4であることが好ましい。さらに好ましくは、 $R^5$ がメチル基又はベンジル基であり、 $R^6$ 、 $R^7$ が炭素数1～4のアルキル基であり、R

<sup>8</sup> が  $(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n$  H基又は  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$  H基である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】ポリオキシプロピレン基単位の付加モル数  $m$  は好ましくは1～50であり、より好ましくは5～50であり、さらに好ましくは20～50である。その付加モル数が50より多くなると有機溶媒に対する分散性は良くなるが、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に第4級アンモニウムイオンの鎖の一部がはみ出て、結果として製品の固体性状を悪化させる。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正内容】

【0030】ポリオキシエチレン基を有する第4級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第4級アンモニウムイオンの混合割合は、自由に設定することができるが、ポリオキシエチレン基を有する第4級アンモニウムイオンの導入量(モル換算%)は、好ましくは5～95%であり、最も好ましいのは35～90%である。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正内容】

【0037】本発明の有機粘土複合体は、各種有機溶媒に分散させて有機粘土複合体組成物とすることができる。有機溶媒としては、高極性、低極性あるいは無極性の各種有機溶媒、具体的には、例えばベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類；セロソルブ等のアルコール誘導体；クロロホルム、パークロロエチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ジメチルホルムアミドのようなアミド類；ジメチルスルホキシド；N-メチル-2-ピロリドン等の溶剤に分散する。また、上記溶剤の2つ以上を混合したもの、あるいは水など他の無機溶剤と上記溶剤を混合した各種溶媒に用いることもできる。粘性を高めるために、必要により水等の極性添加剤を添加しても差し支えない。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正内容】

【0038】

【作用】本発明の有機粘土複合体は、膨潤性層状ケイ酸塩の層間に上記2種類以上の第4級アンモニウムイオンが導入された新規の有機粘土複合体であり、ポリオキシエチレン基を有する第4級アンモニウムイオンのみが導入された有機粘土複合体やポリオキシプロピレン基を有する第4級アンモニウムイオンのみが導入された有機粘土複合体やこれらを物理的に混合した有機粘土複合体に比べて、有機溶媒に対する粘性が著しく向上する特徴を有している。本発明の有機粘土複合体が、有機溶媒に親和性を有し、さらに分散、増粘効果を示すのは、ポリオキシエチレン基を有する第4級アンモニウムイオンとポリオキシプロピレン基を有する第4級アンモニウムイオンが層間に存在する場合、有機粘土複合体の層空間の親水性/疎水性バランスは組み合わせた第4級アンモニウムイオンのアルキル基の炭素数、ポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基の付加モル数によりコントロールされるからである。有機溶媒分子は層空間の親水性/疎水性バランスの一致により層間に溶解し、順次ポリオキシエチレン基やポリオキシプロピレン基の酸素や水酸基に溶媒和して層間を押し広げ、さらに積層したケイ酸塩層を分離させると考えられる。分離したケイ酸塩層は、層面に残る陰電荷や端面の陽電荷により相互に不規則な結合をして、ゲル構造を形成すると考えられる。特に、一般式(III)で示される合成スメクタイトの層間にポリオキシエチレン基およびポリオキシプロピレン基を有する第4級アンモニウムイオンが導入された有機粘土複合体を芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、アミド類、N-メチル-2-ピロリドン等に分散させた場合、沈降物がなく、透明で粘性の高いゾルやゲルが得られるのは、これらの組み合わせが、均質なゲル構造形成に極めて有利に作用するためと判断される。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0061

【補正方法】変更

【補正内容】

【0061】試験例2 粘性試験

〔粘性試験〕有機粘土複合体を各種有機溶媒に各種濃度で分散させ、回転粘度計(東京計器(株)製B型粘度計)を用い、6回転/分(剪断速度5.58/s)及び60回転/分(剪断速度55.8/s)における見掛け粘度(mPa・s)を測定した。本発明の有機粘土複合体A～G、比較有機粘土複合体O、P及び比較物理的混合有機粘土複合体を各種有機溶媒に分散させたときの試験結果を第5表～第9表に示す。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00		K		
(72)発明者 鳥居 一雄			(72)発明者 二階堂 雄康	
宮城県仙台市太白区西中田 1 丁目19番13号			新潟県新潟市牡丹山 4-10-32 コーポラ	
(72)発明者 関本 貴裕			ス木戸303	
新潟県豊栄市葛塚4278-1 コープケミカ			(72)発明者 齋藤 加奈子	
ル豊栄社宅203			新潟県新潟市大栄町 5 丁目 9 番 2 号	
(72)発明者 藤崎 敏和			(72)発明者 安藤 誠之助	
新潟県豊栄市早通南 1-2-7			東京都三鷹市井の頭 3-24-1	
			(72)発明者 本間 興	
			埼玉県浦和市田島 5-25-7 クレセント	
			タウン107	